

Beschreibung

Azopigmentpräparationen für den Verpackungstief- und Flexodruck

- 5 Die Erfindung betrifft Azopigmente, die mit einem speziellen Naturharzderivat mit hoher Säurezahl präpariert sind und bei der Verwendung in Konzentraten z.B. für Verpackungstiefdruck und Flexodruckfarben verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen, speziell verbesserte Rheologie.
- 10 Druckfarben, besonders Verpackungstiefdruck- und Flexodruckfarben, werden im Firnis und Lösemittel mit hoher Pigmentkonzentration dispergiert. Das so erhaltene Konzentrat für Druckfarben kann zur fertigen Druckfarbe weiterverarbeitet werden. Konzentrate für Druckfarben haben in der Regel einen Pigmentgehalt von bis zu 35%. Nach der Dispergierung werden Konzentrate
- 15 meistens in speziellen Behältern zwischengelagert und später weiterkonfektioniert. Die zeitliche Verzögerung bis zur Verarbeitung zur Druckfarbe durch Lagerung hat in den meisten Fällen einen Strukturaufbau in dem Konzentrat der Druckfarbe zur Folge. Dieser Strukturaufbau ist bedingt durch die hohen Konzentrationen und der damit verbundenen Wechselwirkung der Pigmentteilchen untereinander. Er führt
- 20 im Extremfall zum Eindicken des Farbkonzentrates, was ein Verdünnen des eingedickten Konzentrates mit Lösemittel erforderlich macht. Da es sich um zeitabhängige Strukturänderungen handelt, wird bei diesem rheologischen Effekt von Thixotropie gesprochen.
- 25 In der EP-A-0 796 900 werden Pigmentpräparationen für wasserverdünnbare Druckfarben, die ein Harz mit einer Säurezahl bis 300 mg KOH/g enthalten, offenbart. Bei Azopigmenten zeigen diese Präparationen jedoch noch deutliches thixotropes Verhalten.
- 30 Es bestand daher die Aufgabe, Azopigmente so zu präparieren, dass sie nicht nur gute coloristische Eigenschaften, wie z.B. Glanz aufweisen sondern auch fließfähig sind, insbesondere bei der Herstellung zum Druckfarbenkonzentrat, bei der weiteren Verarbeitung und bei der Lagerung.

Es wurde gefunden, dass nachstehende Azopigmentpräparation überraschenderweise die gestellte Aufgabe löst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Azopigmentpräparation,
5 enthaltend

- a) mindestens ein Azopigment, bevorzugt ein Diarylgelbpigment,
- b) ein Harz auf Basis von Kolophonium oder modifiziertem Kolophonium mit einer Säurezahl gleich oder größer als 320 mgKOH /g, bevorzugt gleich oder größer als 330 mg KOH/g, und
- 10 c) einem Ammoniumsalz eines sulfonierten Diarylgelbpigments.

Bevorzugte Azopigmentpräparationen bestehen im wesentlichen aus 50 bis 90 Gew.-%, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, an Komponente a), 5 bis 45 Gew.-%, insbesondere 10 bis 38 Gew.-%, an Komponente b), und
15 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, an Komponente c), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Azopigmentpräparation.

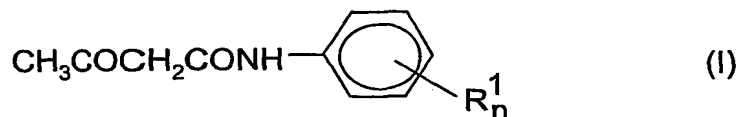
Als Azopigmente a) kommen Monoazo-, Disazo-, β -Naphtol-, Naphtol AS-, Acetoacetyl-amino-Benzimidazolion-, Acetoacetyl-amino-Chinazolindion- sowie
20 Acetoacetyl-amino-Chinoxalindionpigmente in Frage.

Als Azopigmente kommen beispielsweise solche mit einer Aminkomponente aus der Gruppe Anilin, 2-Nitroanilin, Anthranilsäuremethylester, 2,5-Dichloro-anilin, 2-Methyl-4-chloroanilin, 2-Trifluormethyl-4-chloroanilin, 2,4,5-Trichloroanilin;
25 3-Amino-4-methyl-benzamid, 4-Amino-3-chloro-N'-methylbenzamid, o-Toluidin, o-Dianisidin, 2,2',5,5'-Tetrachlorbenzidin, 2-Amino-5-methyl-benzolsulfonsäure und 2-Amino-4-chloro-5-methyl-benzolsulfonsäure in Betracht.

Von besonderem Interesse für Azopigmente sind folgende Aminkomponenten:
4-Methyl-2-nitro-phenylamin, 4-Chloro-2-nitro-phenylamin, 3,3'-Dichloro-biphenyl-
30 4,4'-diamin, 3,3-Dimethyl-biphenyl-4,4'-diamin, 4-Methoxy-2-nitro-phenylamin, 2-Methoxy-4-nitro-phenylamin, 4-Amino-2,5-dimethoxy-N-phenyl-benzensulfonamid, 5-Amino-isophthalsäuredimethylester, Anthranilsäure, 2-Trifluoromethyl-phenylamin, 2-Amino-terephthalsäuredimethylester, 1,2-Bis-(2-

Amino-phenoxy)-ethan, 2-Amino-4-chloro-5-methyl-benzensulfonsäure,
 2-Methoxyphenylamin, 4-(4-Amino-benzoylamino)-benzamid, 2,4-Dinitro-
 phenylamin, 3-Amino-4-chloro-benzamid, 4-Nitrophenylamin, 2,5-Dichloro-
 phenylamin, 4-Methyl-2-nitro-phenylamin, 2-Chloro-4-nitro-phenylamin, 2-Methyl-
 5-nitro-phenylamin, 2-Methyl-4-nitro-phenylamin, 2-Methyl-5-nitro-phenylamin,
 2-Amino-4-chloro-5-methyl-benzensulfonsäure, 2-Amino-naphthalin-1-sulfonsäure,
 2-Amino-5-chloro-4-methyl-benzolsulfonsäure, 2-Amino-5-chloro-4-methyl-
 benzensulfonsäure, 2-Amino-5-methyl-benzolsulfonsäure, 2,4,5-Trichloro-
 phenylamin, 3-Amino-4-methoxy-N-phenyl-benzamid, 4-Amino-benzamid,
 2-Amino-benzoesäure-methylester, 4-Amino-5-methoxy-2,N-dimethyl-
 benzensulfonamid, 2-Amino-N-(2,5-dichloro-phenyl)-terephthalsäuremonomethyl
 ester, 2-Amino-benzoesäurebutylester, 2-Chloro-5-trifluoromethyl-phenylamin,
 4-(3-Amino-4-methyl-benzoylamino)-benzensulfonsäure, 4-Amino-2,5-dichloro-N-
 methyl-benzensulfonamid, 4-Amino-2,5-dichloro-N,N-dimethyl-benzensulfonamid,
 6-Amino-1H-chinazolin-2,4-dion, 4-(3-Amino-4-methoxy-benzoylamino)-benzamid
 und 4-Amino-2,5-dimethoxy-N-methyl-benzensulfonamid.

Als Azopigmente kommen beispielsweise solche mit einer Kupplungskomponente
 aus der Gruppe der Acetessigsäurearylide der allgemeinen Formel (I),



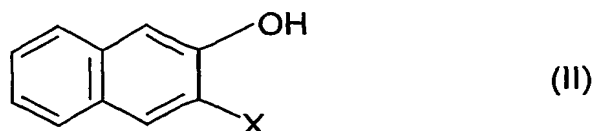
in welcher

n eine Zahl von 0 bis 3 bedeutet, und

R¹ eine C₁-C₄-Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl; eine C₁-C₄-Alkoxygruppe,
 wie Methoxy oder Ethoxy; eine Trifluormethylgruppe; eine Nitrogruppe; ein
 Halogenatom wie Fluor, Chlor oder Brom; eine NHCOCH₃-Gruppe; eine
 SO₃H-Gruppe; eine SO₂NR¹⁰R¹¹-Gruppe, in der R¹⁰ und R¹¹ gleich oder
 verschieden sind und Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten; eine
 COOR¹⁰-Gruppe, in der R¹⁰ die vorstehend genannte Bedeutung hat; oder
 eine COONR¹²R¹³-Gruppe sein kann, in der R¹² und R¹³ unabhängig

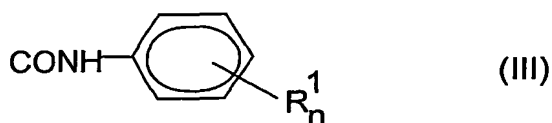
voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht, wobei der Phenylring durch ein zwei oder drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Nitro, Halogen, COOR¹⁰, wobei R¹⁰ die oben genannte Bedeutung hat, COONR¹⁰R¹¹, wobei R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sind und die vorstehend genannte Bedeutung haben, substituiert sein kann, wobei bei n > 1 R¹ gleich oder verschieden sein kann;

der 2-Hydroxynaphthaline der allgemeinen Formel (II),



in welcher

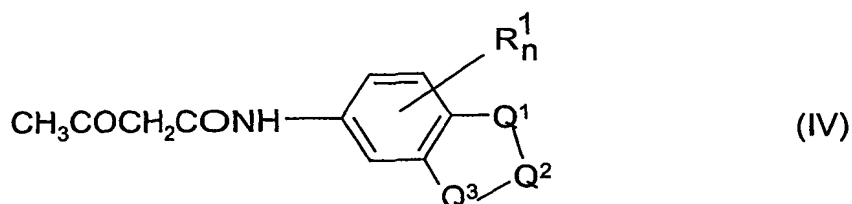
X für Wasserstoff, für eine COOH-Gruppe oder für eine Gruppe der allgemeinen Formel (III) steht,



in welcher n und R¹ wie oben definiert sind;

der bisacetoacetylierten Diaminophenyle und -biphenyle, wobei der Phenyl- oder Biphenylring unsubstituiert oder mit 1, 2, 3 oder 4 gleichen oder verschiedenen Resten CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, NO₂, F, Cl, CF₃ substituiert sein können;

der Acetessigsäurearylide von zweikernigen Heterocyclen der allgemeinen Formel (IV),



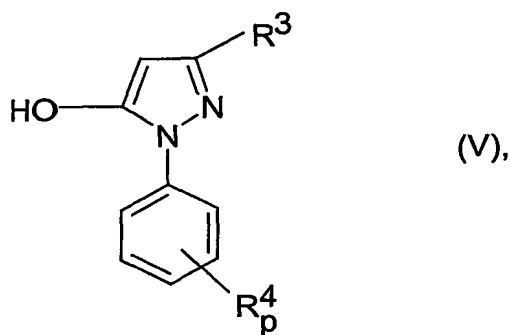
in welcher n und R¹ wie oben definiert sind,

Q¹, Q² und Q³ gleich oder verschieden sein können und N, NR², CO, N-CO, NR²-CO, CO-N, CO-NR², CH, N-CH, NR²-CH, CH-N, CH-NR², CH₂, N-CH₂, NR²-CH₂, CH₂-N, CH₂-NR² oder SO₂, bedeuten, wobei

R² für ein Wasserstoffatom; für eine C₁-C₄-Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl; oder für eine Phenylgruppe steht, die unsubstituiert oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Nitro, Cyano ein oder mehrfach substituiert sein kann,

mit der Maßgabe, dass die Kombination von Q¹, Q² und Q³ mit den zwei Kohlenstoffatomen des Phenylrings einen gesättigten oder ungesättigten, fünf oder sechsgliedrigen Ring ergibt;

sowie der Pyrazolone der allgemeinen Formel (V)



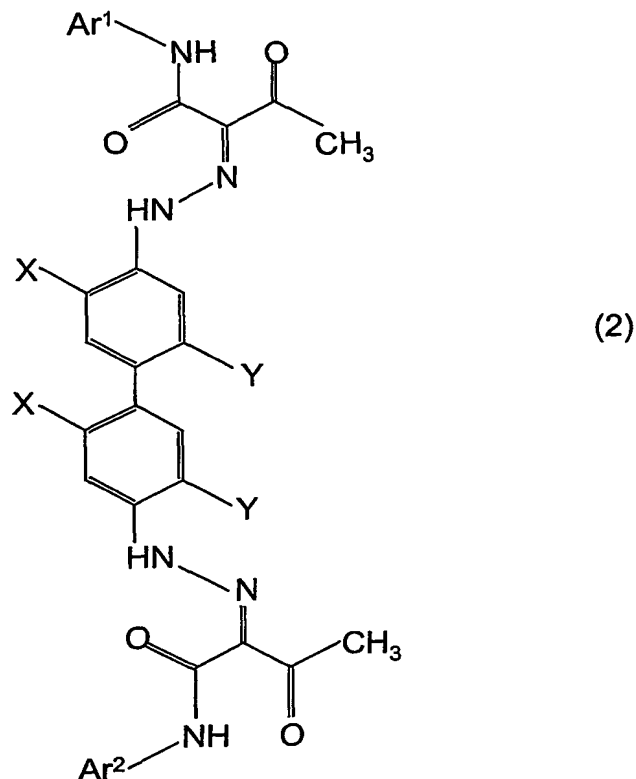
in welcher

R³ eine Gruppe CH₃, COOCH₃ oder COOC₂H₅,
 R⁴ eine Gruppe CH₃, SO₃H oder ein Chlor-Atom, und
 p eine Zahl von 0 bis 3 bedeutet,
 wobei bei p > 1 R⁴ gleich oder verschieden sein kann,

in Betracht.

Besonders bevorzugte Azopigmente im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die Diarylgelbpigmente.

- 5 Unter Diarylgelbpigmenten werden im allgemeinen solche der Formel (1) verstanden,



- 10 worin Ar^1 und Ar^2 gleich oder verschieden sind und eine unsubstituierte oder mit ein bis drei Substituenten aus der Gruppe Halogen, wie Chlor, Methyl oder Methoxy substituierte Phenylgruppe bedeuten, und X und Y unabhängig voneinander H oder Cl bedeuten.

- Bevorzugte Diarylgelbpigmente im Sinne der vorliegenden Erfindung sind C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 17, 55, 63, 81, 83, 87, 90, 106, 113, 114, 121, 124,
 15 126, 127, 136, 152, 170, 171, 172, 174, 176 und 188.

Als Komponente b) kommen vorzugsweise Diels-Alder-Addukte von Kolophonium mit einer dienophilen Komponente, wie Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure, in

Betracht, wobei das Kolophonium vorzugsweise in Form handelsüblicher Kolophoniumarten, enthaltend Harzsäuren aus der Gruppe Abietinsäure, Dehydroabietinsäure, Laevopimarsäure und Palustrinsäure eingesetzt wird.

Selbstverständlich können auch die genannten Harzsäuren als solche eingesetzt werden. Bei der Diels-Alder-Reaktion wird insbesondere Lävopimarsäure, die über Gleichgewichtsreaktionen auch aus anderen Harzsäuren entstehen kann, mit einem Dienophil umgesetzt. Solche Verbindungen sind bekannt und beschrieben in Encyclopedia of Chem. Techn., Vol. 17, 1968, S. 488-490.

Erfindungsgemäß werden Harze mit einer hohen Säurezahl von mindestens 320, vorzugsweise mindestens 330, insbesondere gleich oder größer als 340 mg KOH/g Harz, verwendet. Das Harz weist als Säurefunktion die Carboxylgruppe der ursprünglichen Harzsäure sowie die beiden Carboxylgruppen oder die Säureanhydridfunktion des Dienophils auf. Die Säureanhydridgruppe kann verseift werden.

Als Komponente c) kommen Ammoniumsalze, vorzugsweise Tetraalkylammonium-Salze sulfonierter Diarylgelbpigmente in Betracht. Als Diarylgelbpigmente kommen die vorstehend genannten in Frage, besonders bevorzugt ist P.Y. 12. Da Komponente c) möglichst schwerlöslich in Wasser sein sollte, ist zweckmäßigerweise nur eine Sulfogruppe vorhanden, die entweder im Rest Ar^1 oder in Ar^2 (Formel (1)) steht. Als Alkylreste des Ammoniumions kommen C_1 - C_{20} -Alkylreste in Betracht. Vorzugsweise enthält das Ammoniumion mindestens einen C_{10} - C_{20} -Alkylrest, besonders bevorzugt zwei davon. Besonders bevorzugte Ammoniumionen sind Dioctadecyldimethylammonium und Dihexadecyldimethyl-ammonium.

Die besonders bevorzugte Komponente c) ist das Dioctadecyldimethylammoniumsulfonat von Pigment Yellow 12.

Die als Komponente c) beschriebenen Verbindungen sind als solche bekannt und in EP-A- 0 076 024 offenbart.

Die erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen können noch weitere Hilfsmittel (d), wie Dispergiermittel, Polyesteramide, anionische, kationische oder nichtionische Tenside, wie z.B. Alkoholoxalkylate, Antistatika, Extender, Stellmittel,

Wachse, Entschäumer, Antistaubmittel, Konservierungsmittel, Netzmittel, Antioxydantien, UV-Absorber, weitere Farbmittel zum Nuancieren, Lichtstabilisatoren, oder eine Kombination davon enthalten. Bevorzugt werden Verbindungen auf Basis Fettalkohol-ethylenoxid-propylenoxid-addukt wie in

5 EP-A-0 587 021 beschrieben, eingesetzt.

Die weiteren Hilfsmittel werden meist in Mengen von 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Azopigmentpräparation, eingesetzt. Nuancierfarbmittel werden üblicherweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, meist 0,01 bis 10 Gew.-%,

10 bezogen auf das Gesamtgewicht der Azopigmentpräparation, eingesetzt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Azopigmentpräparation, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten a), b), c) und gegebenenfalls die weiteren Hilfsmittel d)

15 miteinander mischt.

Die Komponenten c) und d) können prinzipiell zu einem oder mehreren Zeitpunkten während der Azopigmentherstellung zugegeben werden.

Im Falle, dass Komponente a) ein Diarylgelbpigment ist, wird vorzugsweise so verfahren, dass man ein Acetoacetylanilid mit einem tetrazotiertem Diazoniumsalz

20 des entsprechenden Benzidins, in Gegenwart der Komponente c) vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Azopigmentpräparation, kuppelt; die entstandene Pigmentsuspension mit einer wässrig-alkalischen Lösung der Komponente b) in einer Menge von 5 bis 45 Gew.-% kombiniert und auf eine Temperatur zwischen 65 und 150°C erhitzt;

25 durch Ansäuern die Diarylgelbpigmentpräparation ausfällt und gegebenenfalls weitere Komponente d) in einer Menge von 0 bis 40 Gew.-% einarbeitet.

Die Diazotierung der Diazokomponente, vorzugsweise 3,3'-Dichlorbenzidin, kann nach üblichen Methoden durchgeführt werden.

30 Als Kupplungskomponenten werden beispielsweise Acetessigsäureanilid, Acetessigsäure-o-toluidid, Acetessigsäure-m-toluidid, Acetessigsäure-m-xylidid, Acetessigsäure-anisidid, Acetessigsäure-2,5-dimethoxy-4-chlor-anilid eingesetzt, zweckmäßigerweise in wässriger oder wässrig-organischer Suspension.

Die Azokupplung kann in Gegenwart einer oder mehrerer Verbindungen der Komponente c) erfolgen, wobei diese als wässrige Suspension oder Presskuchen entweder der Kupplungssuspension oder dem Tetrazoniumsalz des Benzidins oder beiden zugesetzt sein kann, oder wobei die genannten Reaktionspartner
5 gleichzeitig zusammengegeben werden.

Die Azokupplung erfolgt vorzugsweise in wässrigem oder wässrig-organischem Medium, bevorzugt bei einem pH zwischen 3 und 7, insbesondere zwischen 4 und 6, und einer Temperatur zwischen 15 und 30°C, insbesondere zwischen 20 und 30°C.

10

Anschließend wird die Pigmentsuspension mit einer wässrig-alkalischen Lösung, z.B. in verdünnter Natronlauge oder Kalilauge, eines Harzes b) versetzt, wobei die Harzmenge, bezogen auf Pigment, 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, ist. Anschließend wird das Gemisch für vorzugsweise mindestens 15 Minuten,
15 normalerweise 30 Minuten bis 10 Stunden, auf eine Temperatur von 65 bis 150°C, bevorzugt 80 bis 120°C, besonders bevorzugt 85 bis 100°C, erhitzt.

Anschließend wird z.B. mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure ein pH-Wert von vorzugsweise 2 bis 6, besonders bevorzugt 3 bis 5, eingestellt, wobei die erfindungsgemäße Azopigmentpräparation ausfällt. Die Suspension wird filtriert,
20 salzfrei gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls gemahlen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden der Suspension des Azopigmentes 1 bis 3 Gew.-% eines Fettalkohol-alkoxylates, wie z.B. in EP-B1-0 587 021 beschrieben, als Komponente d) zugesetzt.

25

Die erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern,
30 Elektretmaterialien, Farbfilter sowie von Tinten, Druckfarben und Saatgut.

Hochmolekulare organische Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen pigmentiert werden können, sind beispielsweise

Celluloseverbindungen, wie beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetate oder Cellulosebutyrate, natürliche Bindemittel, wie beispielsweise Fettsäuren, fette Öle, Harze und deren Umwandlungsprodukte, oder Kunstharze, wie Polykondensate, Polyaddukte, 5 Polymerisate und Copolymerisate, wie beispielsweise Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste und Phenolharze, wie Novolake oder Resole, Harnstoffharze, Polyvinyle, wie Polyvinylalkohole, Polyvinylacetale, Polyvinylacetate oder Polyvinylether, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen oder 10 Polypropylen, Poly(meth)acrylate und deren Copolymerisate, wie Polyacrylsäureester oder Polyacrylnitrile, Polyamide, Polyester, Polyurethane, Cumaron-Inden- und Kohlenwasserstoffharze, Epoxidharze, ungesättigte Kunstharze (Polyester, Acrylate) mit den unterschiedlichen Härtemechanismen, Wachse, Aldehyd- und Ketonharze, Gummi, Kautschuk und seine Derivate und 15 Latices, Casein, Silikone und Silikonharze; einzeln oder in Mischungen. Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Dispersionen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die 20 erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen als Blend oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen. Bezogen auf das zu pigmentierende, hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, ein. 25 Es ist in manchen Fällen auch möglich, anstelle einer gemahlenen und/oder gefinishten erfindungsgemäßen Azopigmentpräparation ein entsprechendes Crude mit einer BET-Oberfläche von größer als 2 m²/g, bevorzugt größer als 5 m²/g, einzusetzen. Dieser Crude kann zur Herstellung von Farbkonzentraten in flüssiger oder fester Form in Konzentrationen von 5 bis 99 Gew.-%, allein oder 30 gegebenenfalls in Mischung mit anderen Crudes oder Fertigpigmenten, verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie beispielsweise Ein- oder Zweikomponentenpulvertönern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Latextoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.

Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis, Mikroemulsionstinten sowie in solchen Tinten, die nach dem Hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet. Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen.

Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler).

Mikroemulsionstinten enthalten im allgemeinen 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen

- 5 Azopigmentpräparationen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.

"Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

- 10 Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen
- 15 Azopigmentpräparationen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans
- 20 enthalten sein.

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Azopigmentpräparationen auch als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie auch für die subtraktive Farberzeugung, sowie als Farbmittel für elektronische Tinten („electronic inks“

25 bzw. „e-inks“) oder „electronic paper“ („e-paper“) geeignet.

Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen lassen sich in für Tiefdruckfarben üblichen Formissen, z.B. für Tiefdruck und Flexodruck, leicht dispergieren und ergeben Druckfarben mit hohem Glanz und besonders guten rheologischen

30 Eigenschaften, nämlich geringerer Thixotropie.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher insbesondere die Verwendung der beschriebenen Azopigmentpräparationen zur Herstellung von Druckfarben, insbesondere Tiefdruckfarben und Flexodruckfarben.

- 5 In den nachstehenden Beispielen bedeuten Prozente Gewichtsprozente, sofern nicht anders angegeben.

Beispiel 1

- 10 Zu einer Kuppelkomponentensuspension mit einem pH-Wert von 5,6, hergestellt durch Lösen von 37,6 Teilen Acetessigsäure-m-xylylidid mit 29,4 Teilen 33 %iger Natronlauge in 500 Teilen Wasser und anschließendem Fällen mit 20 Teilen 80 %iger Essigsäure, werden 4 Teile eines Fettalkoholalkoxylates gemäß EP-A-0 587 021, Beispiel 1, und 3,2 Teile Dioctadecyldimethylammoniumsulfonat von P.Y.12 (Komponente c) gegeben. Anschließend kuppelt man die Suspension
- 15 in zwei Stunden bei einer Temperatur von 20 bis 25°C und einem pH-Bereich 5,6 bis 4 mit einer ca. 10 %igen wässrigen 3,3'-Dichlorbenzidintetrazolösung (hergestellt durch Bisdiazotierung von 23 Teilen 3,3'-Dichlorbenzidin in verdünnter HCl und Natriumnitrit). Mit Natronlauge stellt man den pH-Wert der Pigmentsuspension auf ca. 9 ein, versetzt mit einer Harzlösung bestehend aus
- 20 200 Teilen Wasser, 22,2 Teilen 33 %iger NaOH und 16,9 Teilen eines Maleinsäure-Kolophoniumadduktes mit der Säurezahl 360. Die Temperatur der Suspension wird auf 95°C erhöht und 1,5 Stunden gehalten. Bei 65°C (Abkühlung mit Eis) wird die Suspension mit Salzsäure auf pH 5 eingestellt, filtriert, salzfrei gewaschen, bei 80°C getrocknet und auf einer Stiftmühle gemahlen.
- 25 Man erhält 85 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 13.

Vergleichsbeispiel 1a

- Man verfährt wie in Beispiel 1, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein Fumarsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 300 verwendet wird.
- 30 Man erhält 85 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 13.

Vergleichsbeispiel 1b

Man verfährt wie in Beispiel 1, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein Maleinsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 150 verwendet wird.

Man erhält 84 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 13.

5

Beispiel 2:

Zu einer Kuppelkomponentensuspension mit einem pH-Wert von 5,0, hergestellt durch indirekte Fällung aus 69,5 Teilen N-(4-Chlor-2,5-dimethoxyphenyl)-3-hydroxy-2-naphtalincarboxamid gelöst in 81 Teilen 33 %iger Natronlauge in 400 Teilen Wasser und anschließendem Fällen in 400 Teilen Wasser, 81 Teilen 31 %iger Salzsäure, 10,2 Teilen 80 %iger Essigsäure, gibt man 3 Teile eines Fettalkoholalkoxylates gemäß EP-A-0 587 021, Beispiel 1.

10

Anschließend kuppelt man die Suspension in einer Stunde bei einer Temperatur von 40°C und einem pH-Bereich von 5 mit einer ca. 9 %igen wässrigen 3-Diazoniumchlorid-4-methoxy-N-phenylbenzamidlösung (hergestellt durch Diazotierung von 44 Teilen 3-Amino-4-methoxy-N-phenylbenzamid in verdünnter HCl und Natriumnitrit).

15

Mit Natronlauge stellt man den pH-Wert der Pigmentsuspension auf ca. 9 ein und versetzt sie mit einer Harzlösung bestehend aus 400 Teilen Wasser, 32 Teilen NaOH 33%ig und 17 Teilen eines Maleinsäure-Kolophoniumadduktes mit der Säurezahl 360. Die Temperatur der Suspension wird auf 95°C erhöht und 2 Stunden gehalten. Anschließend versetzt man die Suspension mit 5,5 Teilen eines handelsüblichen Fettalkoholalkoxylat gemäß EP-A-0 587 021, Beispiel 1. Bei 65°C (Abkühlung mit Eis) wird die Suspension mit Salzsäure auf pH 5 eingestellt, filtriert, salzfrei gewaschen, in den Presskuchen 1,8 Teile Dioctadecyldimethylammonium-sulfonat von P.Y.12 (Komponente c) eingeknetet, bei 80°C getrocknet und auf einer Stiftmühle gemahlen. Man erhält 134 g einer Pigmentpräparation enthaltend P.R. 146.

20

25

Vergleichsbeispiel 2a

Man verfährt wie in Beispiel 2, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein Fumarsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 300 verwendet wird.

Man erhält 136 g einer Pigmentpräparation enthaltend P.R. 146.

30

Vergleichsbeispiel 2b

Man verfährt wie in Beispiel 2, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein Maleinsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 150 verwendet wird.

Man erhält 136 g einer Pigmentpräparation enthaltend P.R. 146.

5

Beispiel 3

In 600 Teile Wasser werden 0,3 Teile eines nichtionisches Tensides (Nonylphenoloxethylat), 19 Teile 33 %ige Natronlauge, 19 Teile 80 %iger Essigsäure gerührt und bei 10 °C 64,7 Teile Acetessig-säureanilid eingetragen.

10 Anschließend kuppelt man die Suspension in zwei Stunden bei einer Temperatur von 20 bis 25°C und einem pH-Bereich von 5,6 bis 4 mit einer ca. 10 %igen wässrigen 3,3'-Dichlorbenzidintetrazolösung (hergestellt durch Bisdiazotierung von 23 Teilen 3,3'-Dichlorbenzidin in verdünnter HCl und Natriumnitrit). Mit Natronlauge stellt man den pH-Wert der Pigmentsuspension auf ca. 9 ein und

15 versetzt sie mit 0,4 Teilen eines Fettalkoholalkoxylates gemäß EP-A-0 587 021, Beispiel 1, mit einer Harzlösung bestehend aus 82 Teilen Wasser, 6,1 Teilen 33 %iger NaOH und 8,17 Teilen eines Maleinsäure-Kolophoniumadduktes mit der Säurezahl 360. Die Temperatur der Suspension wird auf 95°C erhöht und 3 Stunden gehalten. Anschließend versetzt man die Suspension mit 1,2 Teilen

20 Dioctadecyldimethyl-ammoniumsulfonat von P.Y.12 (Komponente c). Bei 65°C (Abkühlung mit Eis) wird die Suspension mit Salzsäure auf pH 5 eingestellt, filtriert, salzfrei gewaschen, bei 80°C getrocknet und auf einer Stiftmühle gemahlen. Man erhält 65 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 12.

25 Vergleichsbeispiel 3a

Man verfährt wie in Beispiel 3, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein Fumarsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 300 verwendet wird.

Man erhält 65 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 12.

30 Vergleichsbeispiel 3b

Man verfährt wie in Beispiel 3, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein Maleinsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 150 verwendet wird.

Man erhält 66 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 12.

Beispiel 4

- Zu einer Kuppelkomponentensuspension mit einem pH-Wert von 5,6, hergestellt durch indirekte Fällung aus 49,9 Teilen Acetessigsäure-(2,5-dimethoxy-4-chloranilid) gelöst in 25 Teilen 33 %iger Natronlauge in 200 Teilen Wasser und
- 5 anschließendem Füllen in 400 Teilen Wasser, 23,4 Teilen 80 %iger Essigsäure, gibt man 5 Teile eines nichtionisches Tensides (Nonylphenoloxethylat). Anschließend kuppelt man die Suspension in einer Stunde bei einer Temperatur von 20 bis 25°C und einem pH-Bereich zwischen 5,6 und 4,5 mit einer ca. 10 %igen wässrigen 3,3'-Dichlor-benzidintetrazolösung (hergestellt durch
- 10 Bisdiazotierung von 23 Teilen DCB in verdünnter HCl und Natriumnitrit). Mit Natronlauge stellt man den pH-Wert der Pigmentsuspension auf ca. 9 ein und versetzt sie mit einer Harzlösung bestehend aus 150 Teilen Wasser, 8 Teilen NaOH und 9,7 Teilen eines Maleinsäure-Kolophoniumadduktes mit der Säurezahl 360. Die Temperatur der Suspension wird auf 95°C erhöht und 0,5 Stunden
- 15 gehalten. Anschließend versetzt man die Suspension mit 5 Teilen Dioctadecyldimethyl-ammoniumsulfonat von P.Y.12 (Komponente c). Bei 65°C (Abkühlung mit Eis) wird die Suspension mit Salzsäure auf pH 4,5 eingestellt, filtriert, salzfrei gewaschen, bei 70°C getrocknet und auf einer Stiftmühle gemahlen.
- 20 Man erhält 91 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 83.

Beispiel 4a

- Man verfährt wie in Beispiel 4, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein Maleinsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 340 verwendet wird.
- 25 Man erhält 92 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 83.

Vergleichsbeispiel 4b

- Man verfährt wie in Beispiel 4, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein Maleinsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 300 verwendet wird.
- 30 Man erhält 91,5 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 83.

Vergleichsbeispiel 4c

Man verfährt wie in Beispiel 4, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein Maleinsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 150 verwendet wird.

Man erhält 92 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 83.

5

Beispiel 5

Eine Kuppelkomponentensuspension mit einem pH-Wert von 5,5, hergestellt durch Lösen von 39,0 Teilen Acetessigsäure-o-anisidid mit 48,3 Teilen 33 %iger Natronlauge in 200 Teilen Wasser und anschließendem Fällen mit 33 Teilen

10 80 %iger Essigsäure, wird in zwei Stunden bei einer Temperatur von 18 bis 20° und einem pH-Bereich 5,5 bis 4 mit einer ca. 10 %igen wässrigen

2-Diazoniumchlorid-5-nitroanisol-Lösung (hergestellt durch Diazotierung von 30,6 Teilen 5-Nitro-2-amino-anisol in verdünnter HCl und Natriumnitrit) gekuppelt. Mit Natronlauge stellt man den pH-Wert der Pigmentsuspension auf ca. 9 ein, versetzt

15 mit einer Harzlösung bestehend aus 235 Teilen Wasser, 17,6 Teilen 33 %iger NaOH, 11 Teilen eines Maleinsäure-Kolophoniumadduktes mit der Säurezahl 360 und mit 2 Teilen eines handelsüblichen Fettalkoholalkoxylat mit Trübungspunkt ca. 40°C. Die Temperatur der Suspension wird auf 95°C erhöht und 0,5 Stunden gehalten. Bei 65°C (Abkühlung mit Eis) wird die Suspension mit Salzsäure auf pH

20 5 eingestellt, mit 5 Teilen Dioctadecyldimethylammoniumsulfonat von P.Y.12 (Komponente c) versetzt, filtriert, salzfrei gewaschen, bei 80°C getrocknet und auf einer Stiftmühle gemahlen.

Man erhält 85 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 74.

25 Vergleichsbeispiel 5a

Man verfährt wie in Beispiel 5, jedoch mit dem Unterschied, dass als Harz ein Fumarsäure-Kolophoniumaddukt mit der Säurezahl 300 verwendet wird.

Man erhält 85 g einer Diarylgelbpigmentpräparation enthaltend P.Y. 74.

Anwendungsbeispiele

Herstellung von Dispergierkonzentraten zur Bestimmung der Thixotropie

- Diese Prüfvorschrift dient zur Prüfung von Pigmenten und Pigmentpräparationen,
 5 die zur Produktion von lösemittelhaltigen Druckfarbkonzentraten mit besonders hohen Pigmentkonzentrationen verwendet werden:

Zubehör:

- Schüttelmaschine nach DIN 53 238. Typ "Disperser DAS 200 K" Lüftungsstufe 1,
 10 Schüttelfrequenz Stufe 2 (660 U/min.);
 Zirkoniumoxidkugeln: SAZ-Perlen Zirkonoxid 69%, ER 120S, enge Siebung,
 $\varnothing = 1,0 - 1,25 \text{ mm}$;
 Sieb zum Abtrennen der Farbe von den Zirkoniumoxidkugeln, z.B. Metall- oder
 Textilsieb oder E-D-Schnellsieb grob, $1000 \mu\text{m}$;
 15 Glasflaschen (210 ml) $\varnothing 55 \text{ mm} \times 105 \text{ mm}$ mit Metallschraubverschluss.

NC-Alkohol Tiefdruckfirnis folgender Zusammensetzung:

	25,0 %	Nitrocellulose (100 %)
20	<u>75,0</u> %	Ethanol (wasserfrei)
	100,0 %	

Lösemittelgemisch folgender Zusammensetzung:

	98,0 %	Ethanol (99,9%)
25	<u>2,0</u> %	Ethylacetat (99,9%)
	100,0 %	

Durchführung:

- 30 Schüttelmaschinen-Anreibung
 In die Glasflaschen werden 150g Zirkoniumoxidkugeln eingefüllt und je nach
 Pigmentpräparation (siehe Tabelle 1) die entsprechende Menge Firnis,
 Lösemittelgemisch und Pigmentpräparation eingewogen. Die Glasflaschen werden

mit der Schüttelmaschine (Disperser DAS 200 K" Lüftungsstufe 1,
Schüttelfrequenz Stufe 2 (660 U/min.) 45 min. lang geschüttelt.

Tabelle 1:

5

Pigmentpräparation	Pigmentkonz. [%]	Pigmentmenge [g]	Firnis [g]	Lösemittelgemisch [g]
P.Y. 13	24	24,00	38,00	38,00
P.Y. 12	24	20,00	40,00	40,00
P.Y. 74	25	25,00	40,00	35,00
P.Y. 83	13,5	13,50	44,00	42,50
P.R.146	23	23,00	40,00	37,00

Bestimmung der Fließkurve

Die Dispergierkonzentrate werden bei 23°C temperiert. Mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters - RS 1 der Firma Haake wird die Fließkurve aufgenommen:

10

1. Rotation (Scherrate γ) - Rampe - aufwärts, z.B.: von 0 - 250 1/s in 3 min.
2. Rotation (Scherrate γ) - Rampe - abwärts, z.B.: von 250 - 0 1/s in 3 min.

Berechnung der Thixotropie:

15

Der Thixotropiewert ΔA wird durch die Differenz der Flächen zwischen der Aufwärtskurve der τ - Achse und der Abwärtskurve der τ - Achse bestimmt. Diese Berechnung ist in den Messablauf integriert.

Erfindungsgemäß werden möglichst kleine ΔA -Werte angestrebt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Pigmentpräparation nach Beispiel	ΔA in Pa/s
1	381
1a (Vergleich)	1111
1b (Vergleich)	2284
2	1254
2a (Vergleich)	1478
2b (Vergleich)	2092
3	1198
3a (Vergleich)	1393
3b (Vergleich)	1351
4	4503
4a	4628
4b (Vergleich)	4842
4c (Vergleich)	5029
5	121
5a (Vergleich)	137

Patentansprüche:

- 1) Azopigmentpräparation, enthaltend
 - a) mindestens ein Azopigment,
 - 5 b) ein Harz auf Basis von Kolophonium oder modifiziertem Kolophonium mit einer Säurezahl gleich oder größer als 320 mgKOH /g, und
 - c) einem Ammoniumsalz eines sulfonierten Diarylgelbpigments.
- 2) Azopigmentpräparation nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
10 das Azopigment ein Diarylgelbpigment ist.
- 3) Azopigmentpräparation nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Diarylgelbpigment ein Pigment aus der Gruppe C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 17, 55, 63, 81, 83, 87, 90, 106, 113, 114, 121, 124, 126, 127, 136, 152, 170,
15 171, 172, 174, 176 und 188, oder eine Kombination davon, ist.
- 4) Azopigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Harz eine Säurezahl gleich oder größer als 330 mg KOH/g hat.
20
- 5) Azopigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Harz ein Diels-Alder-Addukt von Kolophonium mit Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure ist.
- 25 6) Azopigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass c) Dioctadecyldimethylammoniumsulfonat von Pigment Yellow 12 bedeutet.
- 7) Azopigmentpräparation nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,
30 bestehend im wesentlichen aus
50 bis 90 Gew.-% an Komponente a),
5 bis 45 Gew.-%, an Komponente b),
0,1 bis 20 Gew.-% an Komponente c), und

0 bis 40 Gew.-% weiterer Hilfsmittel d),
jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Azopigmentpräparation.

- 5 8) Verfahren zur Herstellung einer Azopigmentpräparation nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 durch Mischen der Komponenten a), b), c) und gegebenenfalls d).
- 10 9) Verwendung einer Azopigmentpräparation nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Elektretmaterialien, Farbfilter sowie von Tinten, Ink-Jet-Tinten, Druckfarben und Saatgut.
- 15 10) Verwendung nach Anspruch 9 zum Pigmentieren von Druckfarben, insbesondere Tiefdruckfarben und Flexodruckfarben.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/011102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09B67/08 C09B67/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 796 900 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 24 September 1997 (1997-09-24) cited in the application claim 1	1-10
Y	EP 0 076 024 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 6 April 1983 (1983-04-06) cited in the application bzgl. der Ammoniumsalze siehe Seite 13 Mitte bis Seite 14 unten page 8, line 24 - line 28	1-10
Y	WO 01/14479 A (AVECIA LIMITED; MCELHINNEY, JOHN, JOSEPH; LOW, KRISTEN, SUSAN; MURPHY,) 1 March 2001 (2001-03-01) page 10, line 31 - line 35; examples 12-18	1-10
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 March 2005

Date of mailing of the international search report

31/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friebel, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/011102

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 759 733 A (BRANDLEY G,GB ET AL) 18 September 1973 (1973-09-18) column 1, line 31 - line 34; examples 16,22	1-10
Y	DE 27 57 815 A1 (THE SHERWIN-WILLIAMS CO; PMC SPECIALTIES GROUP, INC., SUN VALLEY, CALI) 28 June 1979 (1979-06-28) page 13, line 8 - line 16	1-10
Y	DE 198 06 397 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 15 October 1998 (1998-10-15) claim 4	1-10
A	US 4 885 033 A (BLACKBURN ET AL) 5 December 1989 (1989-12-05) the whole document	1-10
A	B.G.HAYS: "Surface treatment of organic pigments for printing ink applications" AMERICAN INK MAKER, vol. 62, no. 6, 1984, pages 28-50, XP009045503 page 46; figures 9,13	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/011102

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0796900	A	24-09-1997	DE 19610702 A1 EP 0796900 A2 JP 10007924 A US 5814140 A	25-09-1997 24-09-1997 13-01-1998 29-09-1998
EP 0076024	A	06-04-1983	AT 15681 T AU 554794 B2 AU 8669982 A CA 1190356 A1 DE 3266393 D1 DK 358582 A ,B, EP 0076024 A1 GB 2108143 A ,B JP 1782973 C JP 4072865 B JP 58040361 A NO 822716 A ,B, NZ 201300 A US 4461647 A ZA 8205226 A	15-10-1985 04-09-1986 17-02-1983 16-07-1985 24-10-1985 12-02-1983 06-04-1983 11-05-1983 31-08-1993 19-11-1992 09-03-1983 14-02-1983 13-12-1985 24-07-1984 25-05-1983
WO 0114479	A	01-03-2001	AT 285450 T AU 6711200 A CN 1379802 A DE 60016936 D1 EP 1212377 A1 WO 0114479 A1 JP 2003507556 T US 6641655 B1	15-01-2005 19-03-2001 13-11-2002 27-01-2005 12-06-2002 01-03-2001 25-02-2003 04-11-2003
US 3759733	A	18-09-1973	GB 1356254 A BE 770037 A1 CA 962006 A1 CH 564067 A5 DE 2135468 A1 FR 2101733 A5 NL 7109790 A	12-06-1974 17-01-1972 04-02-1975 15-07-1975 24-02-1972 31-03-1972 18-01-1972
DE 2757815	A1	28-06-1979	NONE	
DE 19806397	A1	15-10-1998	FR 2762002 A1 GB 2324097 A ,B	16-10-1998 14-10-1998
US 4885033	A	05-12-1989	CA 1330850 C DE 3854615 D1 DK 546288 A EP 0311560 A2 ES 2078898 T3 JP 1110578 A JP 2697873 B2 KR 9607937 B1 MX 171414 B	26-07-1994 30-11-1995 04-04-1989 12-04-1989 01-01-1996 27-04-1989 14-01-1998 17-06-1996 26-10-1993

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP/EP2004/011102

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09B67/08 C09B67/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 796 900 A (BASF AKTIENGESellschaft) 24. September 1997 (1997-09-24) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-10
Y	EP 0 076 024 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 6. April 1983 (1983-04-06) in der Anmeldung erwähnt bzgl. der Ammoniumsalze siehe Seite 13 Mitte bis Seite 14 unten Seite 8, Zeile 24 - Zeile 28	1-10
Y	WO 01/14479 A (AVECIA LIMITED; MCELHINNEY, JOHN, JOSEPH; LOW, KRISTEN, SUSAN; MURPHY,) 1. März 2001 (2001-03-01) Seite 10, Zeile 31 - Zeile 35; Beispiele 12-18	1-10
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. März 2005	31/03/2005
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Friebel, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011102

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 3 759 733 A (BRANDLEY G, GB ET AL) 18. September 1973 (1973-09-18) Spalte 1, Zeile 31 - Zeile 34; Beispiele 16,22	1-10
Y	DE 27 57 815 A1 (THE SHERWIN-WILLIAMS CO; PMC SPECIALTIES GROUP, INC., SUN VALLEY, CALI) 28. Juni 1979 (1979-06-28) Seite 13, Zeile 8 - Zeile 16	1-10
Y	DE 198 06 397 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 15. Oktober 1998 (1998-10-15) Anspruch 4	1-10
A	US 4 885 033 A (BLACKBURN ET AL) 5. Dezember 1989 (1989-12-05) das ganze Dokument	1-10
A	B.G.HAYS: "Surface treatment of organic pigments for printing ink applications" AMERICAN INK MAKER, Bd. 62, Nr. 6, 1984, Seiten 28-50, XP009045503 Seite 46; Abbildungen 9,13	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011102

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0796900	A	24-09-1997	DE 19610702 A1	25-09-1997
			EP 0796900 A2	24-09-1997
			JP 10007924 A	13-01-1998
			US 5814140 A	29-09-1998
EP 0076024	A	06-04-1983	AT 15681 T	15-10-1985
			AU 554794 B2	04-09-1986
			AU 8669982 A	17-02-1983
			CA 1190356 A1	16-07-1985
			DE 3266393 D1	24-10-1985
			DK 358582 A ,B,	12-02-1983
			EP 0076024 A1	06-04-1983
			GB 2108143 A ,B	11-05-1983
			JP 1782973 C	31-08-1993
			JP 4072865 B	19-11-1992
			JP 58040361 A	09-03-1983
			NO 822716 A ,B,	14-02-1983
			NZ 201300 A	13-12-1985
			US 4461647 A	24-07-1984
			ZA 8205226 A	25-05-1983
WO 0114479	A	01-03-2001	AT 285450 T	15-01-2005
			AU 6711200 A	19-03-2001
			CN 1379802 A	13-11-2002
			DE 60016936 D1	27-01-2005
			EP 1212377 A1	12-06-2002
			WO 0114479 A1	01-03-2001
			JP 2003507556 T	25-02-2003
			US 6641655 B1	04-11-2003
US 3759733	A	18-09-1973	GB 1356254 A	12-06-1974
			BE 770037 A1	17-01-1972
			CA 962006 A1	04-02-1975
			CH 564067 A5	15-07-1975
			DE 2135468 A1	24-02-1972
			FR 2101733 A5	31-03-1972
			NL 7109790 A	18-01-1972
DE 2757815	A1	28-06-1979	KEINE	
DE 19806397	A1	15-10-1998	FR 2762002 A1	16-10-1998
			GB 2324097 A ,B	14-10-1998
US 4885033	A	05-12-1989	CA 1330850 C	26-07-1994
			DE 3854615 D1	30-11-1995
			DK 546288 A	04-04-1989
			EP 0311560 A2	12-04-1989
			ES 2078898 T3	01-01-1996
			JP 1110578 A	27-04-1989
			JP 2697873 B2	14-01-1998
			KR 9607937 B1	17-06-1996
			MX 171414 B	26-10-1993

BEST AVAILABLE COPY